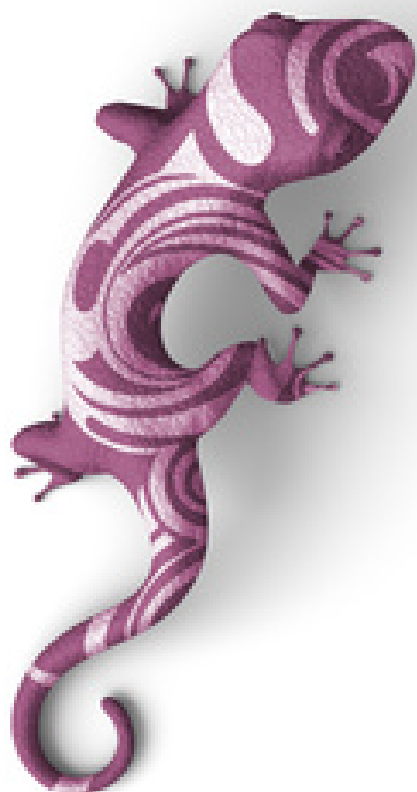


UTILE EN BIOLOGIE



MENACEUR Fouad

COURS DE BIOCHIMIE STRUCTURALE

2^{ÈME} ANNÉE
GÉNÉTIQUE
BIOCHIMIE
IMMUNOLOGIE
ÉCOLOGIE
MICROBIOLOGIE
ZOOLOGIE

Editions Al-Djazair

LES GLUCIDES

MENACEUR Fouad

COURS

BIOCHIMIE STRUCTURALE



LES GLUCIDES

Editions Al-Djazair

Avant propos

Vue la grande disponibilité des ressources pédagogiques en **Biologie**, l'étudiant de biologie peut se retrouver submergé d'informations provenant de différents documents, ce qui pourrait induire une confusion chez lui. La **série : Utile en Biologie** a pour but d'apporter aux étudiants de 2^{ème} année LMD, les éléments suffisants mais aussi nécessaires de cours des matières essentielles : Biochimie, génétique, Immunologie, Ecologie, Techniques de communications en Anglais....ect. Nous avons évité intentionnellement de détailler certains chapitres qui pourront paraître compliqués ou impliquer d'autres domaines de la biologie.

Nous présentant le cours de **Biochimie structurale** sous forme de livrent couvrant chacun un groupes de molécules biologiques (Glucides, lipides, protéines, acides nucléiques, enzymes).

Sommaire

| | |
|---------------------------------------|----|
| Introduction | 4 |
| I. Définition | 5 |
| II. Classification des glucides | 6 |
| 1. Les oses..... | 6 |
| 2. Les osides | 26 |
| 3. Les Polysaccharides | 31 |
| Référence bibliographiques | 35 |

INTRODUCTION

L'organisation biologique correspond à une hiérarchie de niveaux structuraux. Chacun de ceux-ci s'édifie sur les niveaux inférieurs. A la base se trouvent les *atomes* (dérivé du mot grecque *atomos* = insécable), unités chimiques de la matière. Elles s'agencent en *molécules biologiques simples* à partir des quelles sont formées les *molécules organiques complexes*, regroupées dans quatre classes principales : les **glucides**, les **protéines**, les **lipides** et les **acides nucléiques**.

Un grands nombre de celles-ci forment des structures minuscules appelées *organites* (Ex : noyau, mitochondrie golgi, réticulum) qui à leurs tour, sont composantes des *cellules* (unité structurale et fonctionnelle des organismes). Les cellules semblables se regroupent en *tissus*. Les arrangements particuliers de différents tissus forment des *organes* (Ex : cœur, poumons, etc.) ; les organes sont réunis dans des *systèmes* (Ex : système respiratoire) qui s'assemble pour donner les *organismes* (Ex : être humain, un végétal ou un animal), et les organismes constituent le vivant.

Ainsi, la biochimie peut être définie comme la science des bases chimiques de la vie (en grec *bios* = vie). La cellule est l'unité structurale des systèmes vivants. On peut donc définir la biochimie comme la science qui étudie les constituants chimiques des cellules. La biochimie a pour but de décrire et d'expliquer en termes moléculaires, tous les processus chimiques anaboliques et cataboliques des cellules vivantes.

Ce premier livre traitera les biomolécules les plus abondantes dans la nature et certainement les plus utilisées comme carburant physiologique dans le monde vivant : les glucides.

I. Définition :

Les hydrates de carbone ou glucides sont les composés organiques les plus abondants dans le monde végétal. Ils représentent un élément important dans le stockage de l'énergie chimique (glucose, amidon, glycogène); sont les composants des structures de support chez les plantes (cellulose), les coquilles des crustacée (chitine), et les tissus conjonctifs des animaux (polysaccharides acides); et sont en outre des composants essentiels des acides nucléiques (D-ribose et deoxy-D-ribose 2).

Les hydrates de carbone composent trois-quarts du poids sec des plantes, parallèlement, moins de 1% du poids corporel des animaux se compose des hydrates de carbone. Les animaux (y compris les humains) obtiennent leurs hydrates de carbone en consommant essentiellement les produits végétaux.

Les glucides représentent l'un des éléments nutritifs de base et sont quantitativement la plus importante source d'énergie. Leur valeur énergétique est de 17 kJ /g ou 4 kcal / g. Même les glucides non digestibles, agissant en tant que matériau structure sont d'une grande importance pour une alimentation quotidienne équilibrée.

Au même temps, ils assurent d'autres fonctions importantes dans les aliments : ils agissent comme des agents édulcorants (sucrant), gélifiant, épaississants, stabilisateurs, et sont également des précurseurs de plusieurs substances colorantes et aromatisantes.

L'appellation des glucides (Hydrates de carbone) dérive de leur formule brute: $C_n(H_2O)_n$ caractérisées par la présence de chaînons carbonés porteurs de groupements hydroxyles (OH), et d'une fonction carbonyle (aldéhydrique ou cétonique), et éventuellement de fonctions carboxyle (COOH) ou amine (NH₂)

II. Classification des glucides

Les glucides sont généralement classés en monosaccharides, oligosaccharides et polysaccharides. Les monosaccharides généralement sont des poly hydroxy-aldéhydes ou cétones, avec une chaîne non ramifiée; les représentants bien connus sont le glucose, le fructose et le galactose. Les oligosaccharides sont des substances qui sont obtenus à partir de <10 unités de glucides, et qui s'obtiennent après la polymérisation de monosaccharides avec l'élimination de l'eau pour donner des acétals complets. Les représentants les plus connus sont les disaccharides : saccharose, le maltose et le lactose, les tri-saccharides : le raffinose ; et les tétrasaccharidique : le stachyose.

Chez les polysaccharides, constitué d'un nombre $n > 10$ d'unités monosaccharidiques . Par conséquent, les propriétés de ces polymères de haut poids moléculaire diffèrent grandement des autres glucides. Ainsi, les polysaccharides sont souvent considérablement moins soluble dans l'eau que mono- et oligo-saccharides Ils ne disposent pas d'un goût sucré et sont essentiellement inerte. Les représentants bien connus sont l'amidon, la cellulose et de la pectine.

1. Les oses:

Les oses appelés aussi sucres simples ou monosaccharides sont des molécules non hydrolysables qui portent la plupart du temps, de $n = 3$ à 7 atomes de carbone et $(n-1)$ fonction alcool ou hydroxyle et une fonction **réductrice** carbonyle (aldéhyde ou cétone).

Les oses peuvent être classés selon:

- Le nombre de carbones de leur squelette (3 : **trioses**, 4 : **tétroses**, 5 : **pentoses**, 6 : **hexoses**, 7 :

heptose)

- La fonction du carbonyle (aldéhyde : **aldoses** ou cétone : **céto**ses).

Tableau 01 : Classification combinée des oses en fonction du nombre de carbone et la nature de la fonction carbonyle.

| | 3C : triose | 4C : tétrose | 5C : pentose | 6C : hexose | 7C : heptoses |
|--------|-------------|--------------|--------------|-------------|---------------|
| Aldose | Aldotriose | Aldotétrose | Aldopentose | Aldohexose | Aldoheptose |
| Cétose | Cétotriose | Cétotétrose | Cétopentose | Cétohexose | Cétoheptose |

1.2. Etude structurale des oses:

A. Formule linéaire de Fischer :

Selon la projection proposée par Emile FISCHER, la structure d'un ose simple est linéaire: les atomes de carbone sont numérotés d'une extrémité à l'autre de la chaîne carbonée dans le sens qui donne le numéro le plus faible à l'atome de carbone le plus oxydé.

Suivant cette règle la fonction aldéhyde d'un aldose portera le numéro 1 tandis la fonction cétone d'un cétose sera attribuée le numéro 2.

B. Isomérisation:

Deux composés sont dits isomères s'ils ont la même formule brute mais sont différents:

- Soit par leur formule développée: **isomérisation plane- isomérisation de constitution**
- Soit par leur représentation dans l'espace: **stéréoisomérisation**.

➤ **Notion de carbone asymétrique:**

Tous les oses possèdent une **activité optique** (à l'exception du dihydroxyacétone), ceci est due à la présence sur la chaîne aliphatique d'au moins un carbone asymétrique et ne possèdent donc pas d'élément de symétrie (Plan, axe ou centre).

Le dihydroxyacétone : n'a pas de carbone asymétrique et donc aucune activité optique. Il se présente sous une seule forme.

Rappel 1: Un carbone est dit asymétrique s'il porte 4 substituants différents. Il est souvent noté **C***.

Cet atome de carbone est un **centre de chiralité**.

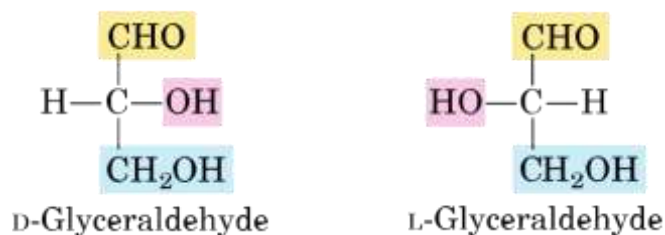
Rappel 2: Une molécule est dite chirale si et seulement si elle n'est pas superposable à son image dans un miroir plan.

➤ **Séries D et L des oses**

La série **D** ou **L** des oses est déterminée selon la position du OH porté sur le C* voisin de la fonction alcool primaire : $(n-1)^{\text{ème}}$.

L'ose appartient à la **série D** de Fischer si sur le C* (**n-1**) le OH est à droite et il appartient à la **série L** si sur le C* (**n-1**) le OH est à gauche.

- Les aldoses sont préfixés par les lettres **D** ou **L** en référence à la configuration du glyceraldéhyde.
- Les cétoles seront préfixés par les lettres **D** ou **L** en référence à la configuration du érythrulose (cétotétrose).
- Le dihydroxyacétone n'appartient pas à aucune série **D** ou **L** et donc se présente selon une seule forme.



➤ Formes d'isomérisation : Epimérie :

Deux **épimères** sont deux isomères ne différant que par la configuration absolue d'un seul C*.

- Le D-glucose et le D-galactose sont épimères au niveau du C4.
- Le D-érythrose et le D-thréose sont épimères au niveau du C2

L'épimérisation ou le passage d'un épimère à un autre, est possible, soit par voie chimique, soit par voie enzymatique.

Diastéréoisomérie :

Les différences portent sur la configuration d'un nombre de C* compris entre 1 et leur nombre total **n** de C*.

Le D-glucose et le D-gulose sont des diastéréoisomères car ils diffèrent par les configurations de 2 sur 4 de leurs Carbones asymétriques.

Enantiomérisation :

Lorsque deux isomères diffèrent par la configuration de tous leurs carbones asymétriques, ils sont images l'un de l'autre dans un miroir et sont appelés **énantiomères**.

Le D-érythrose et le L-érythrose sont des énantiomères.

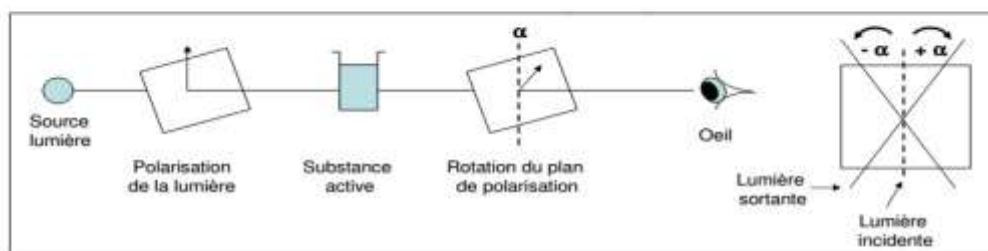
1.3. Notion de pouvoir rotatoire :

Si un faisceau de lumière monochromatique traverse un cristal de calcite (CaCO₃) il en sort deux rayons. La lumière de l'un des rayons vibre dans un plan qui est perpendiculaire au plan de vibration de la lumière de l'autre rayon. Si un faisceau lumineux polarisé dans un plan traverse une solution de certaines substances tels que les glucides, le plan de polarisation est dévié selon un angle qui est fonction de la longueur d'onde de la lumière utilisée, de la température, de la nature de la substance et de la nature de la solution.

Une telle substance est dite douée d'activité optique. La valeur de l'angle de déviation du plan de polarisation est mesurée à l'aide d'un **polarimètre**. La lumière monochromatique utilisée est le plus souvent la raie D du sodium de longueur d'onde $\lambda = 589 \text{ nm}$. Les mesures sont en général faites à la température de 20 °C.

➤ Pouvoir rotatoire des oses:

Pouvoir rotatoire des oses:



Le pouvoir rotatoire est exprimé par la **loi de BIOT**:

$$[\alpha]_{\lambda}^{T^{\circ}C} = [\alpha]_D^{20^{\circ}C} = \frac{\alpha \times 100}{C \times l}$$

α : Angle de rotation du plan de polarisation, mesuré en **degrés** au polarimètre.

C : Concentration de la substance en **g/100 ml**.

l : Trajet optique = longueur du tube contenant la solution, exprimée en **dm**.

$[\alpha]^{20^{\circ}C}$: Pouvoir rotatoire spécifique de l'ose sucre exprimé en: $^{\circ} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{dm}^{-1}$

D: La lumière utilisée est la raie D du sodium de longueur d'onde $\lambda = 589 \text{ nm}$

T°: Les mesure se font en générale à une température de 20°C

L'asymétrie du carbone confère à la molécule un pouvoir rotatoire, c'est à dire qu'une solution de glucide est susceptible de dévier le plan de vibration d'une lumière polarisée. Dans le cas du glyceraldéhyde, la configuration spatiale montre deux formes non superposables mais l'une est l'image de l'autre dans un miroir : une déviant la lumière polarisée à droite dite **Dextrogyre (D)** et noté (+) l'autre déviant la lumière polarisée à gauche dite **Levogyre (L)** et notés (-). On parle alors d'**isomères optiques** ou **énantiomères**.

Un mélange équimolaire de deux **énantiomères** est optiquement inactif : il est dit **racémique**.

Les propriétés chimiques et physiques des énantiomères sont en général identiques à l'exception d'une propriété physique : **le pouvoir rotatoire**.

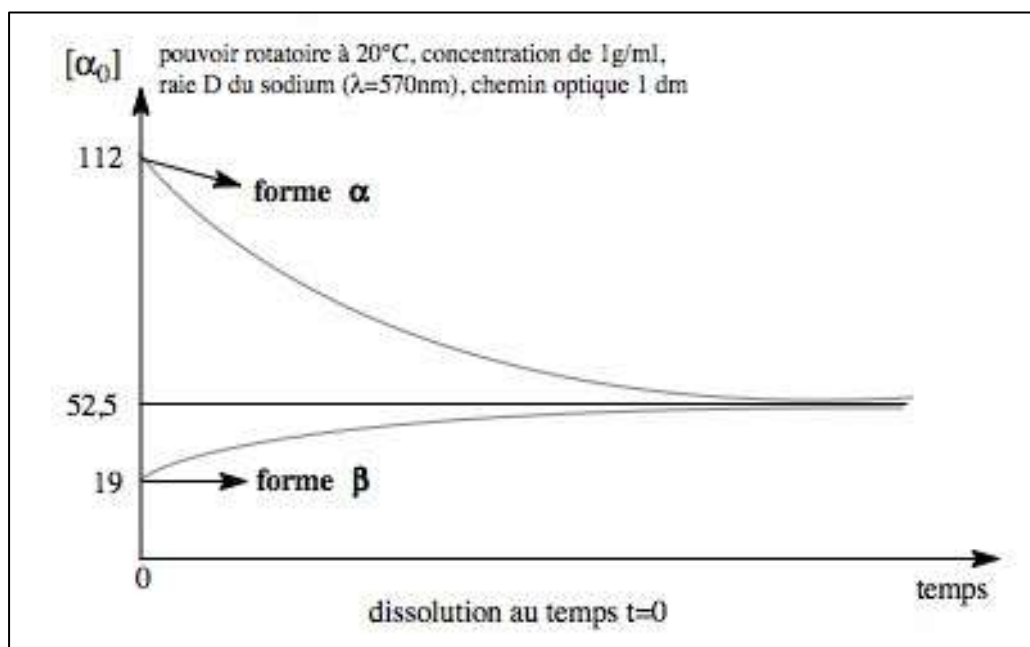
Exemple le D-glucose :

Les deux glucopyranoses α et β peuvent être isolés purs à l'état cristallisé, et leurs pouvoirs rotatoires spécifiques sont différents :

α (D)-Glucose $[\alpha] = + 112^\circ$ β (D)-Glucose $[\alpha] = + 18.7^\circ$

Lorsque l'on met en solution l'un et l'autre de ces anomères, on constate une évolution dans le temps du pouvoir rotatoire de la solution qui, dans les deux cas, se stabilise après quelques heures à la valeur de $+ 52.8^\circ$. Ce phénomène appelé **MUTAROTATION**, résulte de l'existence de l'équilibre tautomère entre les formes cycliques et la forme linéaire (ouverte), par suite duquel les deux anomères α et β se trouvent, en définitive, en équilibre réciproque par l'intermédiaire de la forme ouverte.

Le pouvoir rotatoire final de la solution : 52.8° , est celui du mélange en équilibre des 2 anomères, contenant environ 64% de la forme β -D-glucopyranose (la plus stable) et 36 % de la forme α -D- glucopyranose, plus une très faible quantité de forme ouverte (0.01 %). Cet équilibre ne s'établit qu'en solution, en présence des ions H^+ ou OH^- de l'eau qui exercent un rôle catalytique. Toutefois, la configuration devient fixe et définitive dans le cas des structures polysidiques.



Lorsqu'une molécule a plusieurs centres de chiralité, on parle de **diastéréoisomérisie**. De façon générale pour n carbones asymétriques (C^*), nous aurons 2^n stéréoisomères.

➤ Pour les aldoses à n atomes de carbone on a $(n-2)$ C^* et donc 2^{n-2} stéréoisomères.

Exemple :

Le glucose a 4 C^* , il possède $2^4 = 16$ stéréoisomérisies. 8 sont de la série D, et 8 de la série L. Parmi les 8 stéréoisomères de la série D, l'un correspond au D-glucose.

➤ Pour les cétoises à cause de la position de leur groupement carbonyle dans la chaîne carbonée, on a un C^* de moins que leurs aldoses isomères. Donc pour les cétoises à n atomes de carbone on a $(n-3)$ C^* et donc $2^{(n-3)}$ stéréoisomères.

Exemple :

Le fructose a 3 C*, possède $2^3 = 8$ stéréoisoméries. 4 sont de la série D, et 4 de la série L. Parmi les 4 stéréoisomères de la série D, l'un correspond au D-fructose.

Les lettres **D** et **L** placées avant le nom de l'ose ne sont donc qu'une indication de série et ils ne présument en rien le sens du pouvoir rotatoire. Celui-ci ne pouvant être déterminé qu'expérimentalement par le polarimètre. Le sens de déviation de la lumière polarisée est indiqué par les signes :

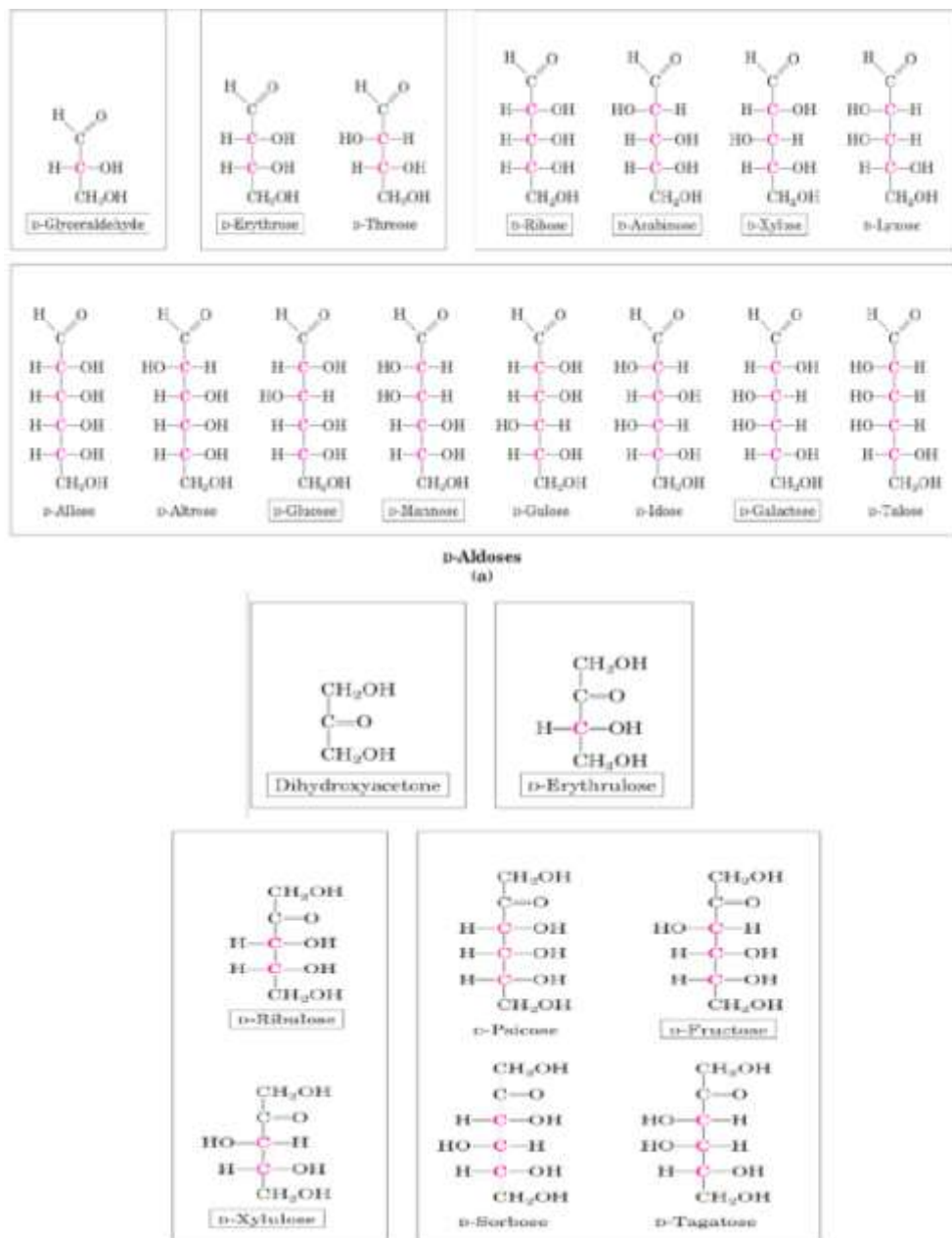
(+) : déviation de la lumière polarisée à droite

ou (-) : déviation de la lumière polarisée à gauche.

Exemple : le D-glycéraldéhyde est dextrogyre : D (+) dévie la lumière à droite et le D-fructose est levogyre : D (-) dévie la lumière à gauche.

1.4. Filiation des oses

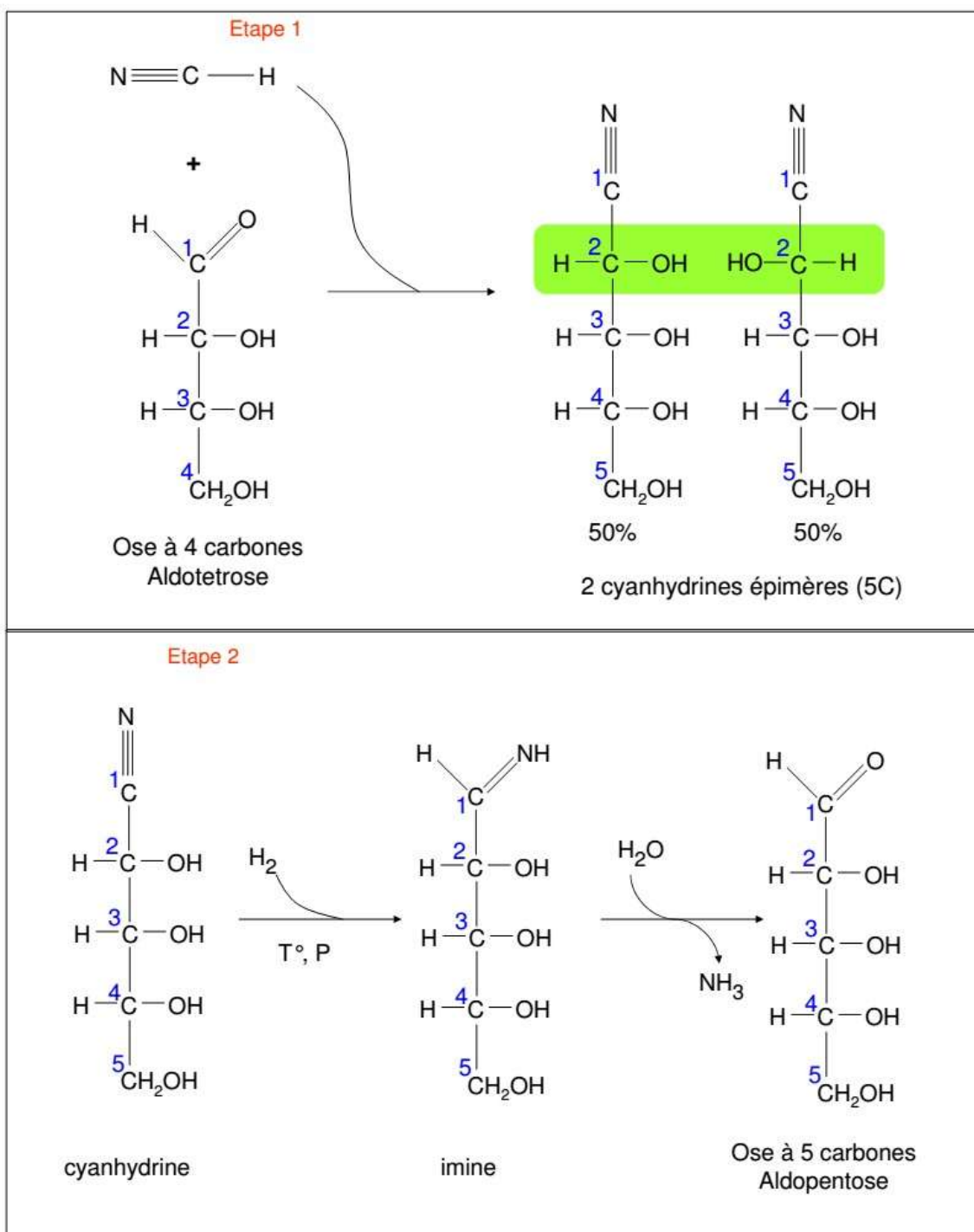
A partir du glyceraldéhyde (D ou L) dans le cas des aldoses ou à partir de l'érythrose (cas des cétooses) on peut augmenter le nombre d'atomes de carbone de la chaîne, en allongeant par son extrémité C1 : on passe du triose au tétrorse, puis au pentose et enfin à l'hexose.



1.4.1. Synthèse cyanhydrique de KILIANI-FISCHER

La voie de synthèse de KILIANI –FISHER permet de passer d'un ose à son homologue supérieur. Les réactions permettent l'addition d'un carbone asymétrique, porteur d'une fonction alcoolique, sur un aldose préexistant sous l'action de l'acide cyanhydrique (HCN).

Synthèse cyanhydrique de KILIANI-FISCHER
(sucre à n C → Sucre à n+1C)



L'acide cyanhydrique s'additionne sur la fonction aldéhyde pour former un cyanhydrine. Par hydrolyse, il est possible de passer à l'amide, puis à l'acide et delà par réduction à l'aldéhyde, c'est-à-dire à un nouvel aldose possédant un atome de carbone de plus. Ainsi, à partir du D-glyceraldéhyde, on obtient : 2 tétroses, 4 pentoses et 8 hexoses.

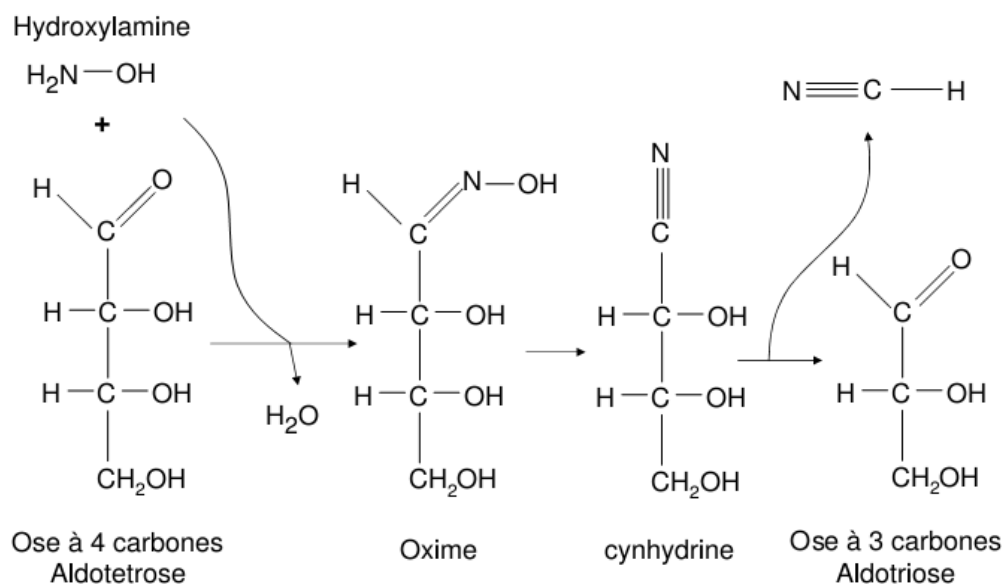
Remarque : La filiation des sucres s'arrête aux hexoses, mais on connaît des cas rares d'heptoses chez certains microorganismes bactériens, entrant dans la constitution de lipopolysaccharides.

NB : les 16 isomères de l'aldohexose ne sont pas tous naturels. On ne connaît que trois aldohexoses naturels : le glucose, le mannose et le galactose de la série D. Parmi ces trois isomères, le glucose est de loin le plus abondant soit sous forme libre soit sous forme polymérisée.

1.4.2. Dégradation de WOHL-ZEMPLÉN

Le processus inverse de la synthèse de KILIANI-FISCHER, la filiation des oses peut être démontrée par dégradation. Dans un premier temps, l'action de l'hydroxylamine en milieu faiblement alcalin conduit à l'oxime. Dans un deuxième temps, l'action de l'anhydride acétique en milieu acétate de sodium transforme l'oxime en une cyanhydrine. Dans un troisième temps, l'action du méthylate de sodium (NaOCH_3) entraîne l'élimination du groupe nitrile et conduit à un ose ayant un atome de carbone de moins que l'aldose initial.

Dégradation de WÖHL-ZEMPLÉN (sacre à n C au Sacre à n-1 C)



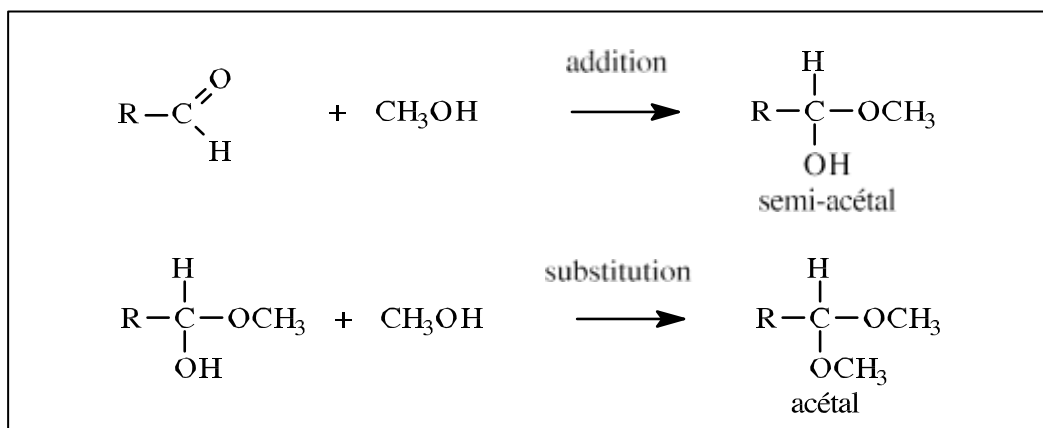
1.5. Structure cyclique des oses

Pour les oses à un nombre de carbone supérieur à 4, la structure linéaire de FISHER n'explique pas toutes leurs propriétés et il est nécessaire de faire appel à une autre représentation de leurs formules chimiques.

1.5.1. Objections à la formule linéaire des oses

➤ Formation de l'hémiacétal :

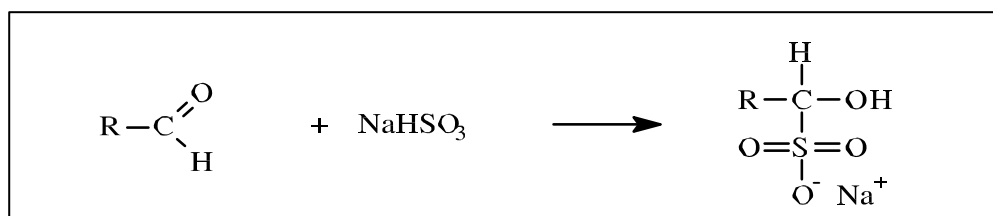
Un groupement aldéhyde réagit avec deux molécules d'alcool pour former un acétal. Cette réaction se produit en milieu acide.



Le D-glucose ne réagit qu'avec une seule molécule de méthanol pour donner un semi- acétal.

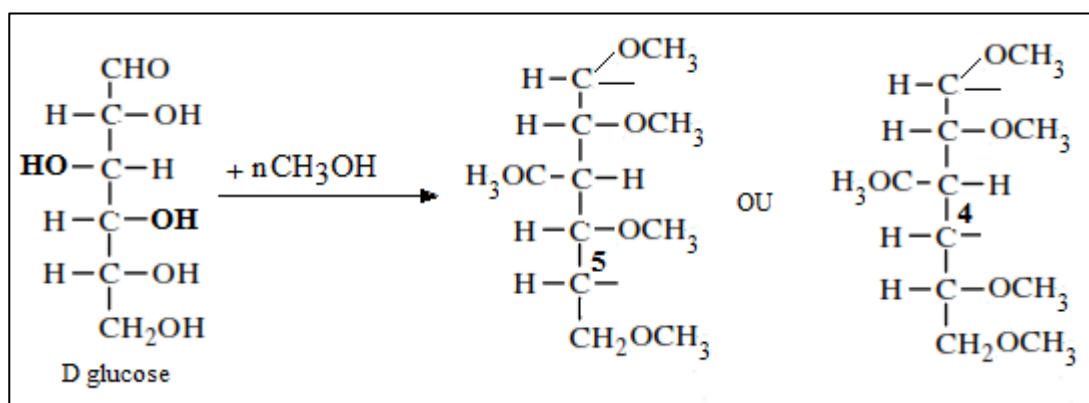
➤ Combinaison bisulfite

À un pH neutre, les aldéhydes réagissent avec l'**hydrogénosulfite de sodium** pour donner un **hydrogénosulfate de sodium de l'aldéhyde** qui en général précipite.



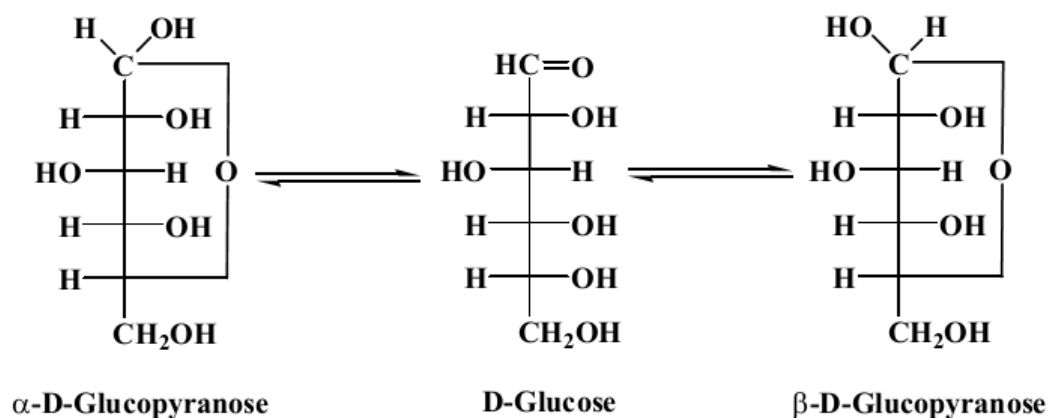
Cette réaction est **négative** avec les aldoses

➤ **Méthylation du glucose** : Par réaction de méthanol, Quelques fonction alcools du glucose ne sont pas méthylés (les alcools du C4 ou C5).



➤ **Mutarotation du glucose:** le pouvoir rotatoire d'une solution de D-glucose fraîchement préparée diminue pour se stabiliser au bout d'environ une heure. Ce changement traduit une modification de structure appelée **Mutarotation** qui ne peut pas être expliquée par la forme linéaire.

En 1883, TOLLENS a émis une hypothèse pour expliquer ces anomalies et arriver à une représentation cyclique du glucose : un pont oxydique s'établit entre la fonction aldéhyde et une des fonctions alcool du même ose par formation d'une liaison **hémi-acétalique interne**, formant ainsi un cycle.



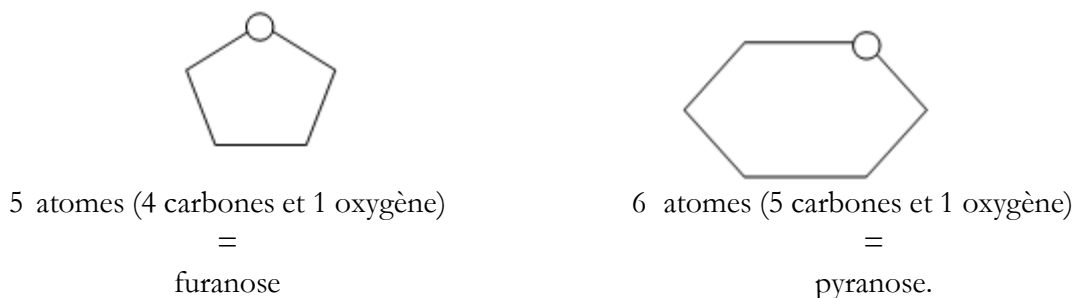
En effet un aldéhyde ou un cétone réagit avec un alcool pour former un **hémi-acétal**. Dans le cas des oses les groupements carbonyle et alcool sont présents dans une même molécule et ils peuvent réagir pour former un **hémi-acétal interne** pour obtenir une structure en cycles à 5 sommets : **furan** et on obtient un **furanose** ou à 6 sommets : **pyran** et on obtient un **pyranose**.

1.5.2. Conséquence de la cyclisation:

La cyclisation fait apparaître un nouveau centre d'asymétrie (carbone asymétrique en position 1) le groupement hydroxyle (OH) hémiacétalique en C1 des aldoses et C2 des cétooses peut être situé soit au dessous du plan du noyau, soit au dessus. Cette nouvelle stéréoisomérisie est appelée **anomérie**. Les deux **anomères** sont distingués respectivement par les lettres α et β .

1.5.3. Représentation cyclique en perspective de Haworth:

La réaction d'hémi-acétalisation interne peut avoir lieu entre deux atomes de carbones pour former un hétérocycle à 6 sommets : **pyrane** ou un hétérocycle à 5 sommets : **furane**.



➤ **Cyclisation des Aldoses:**

- a. **Formation de pyranose (C₁-C₅) :** Voir Annexe 1
- b. **Formation de furanose (C₁-C₄) :** Voir Annexe 2

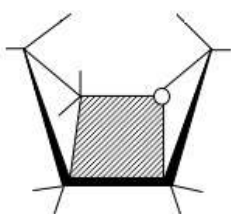
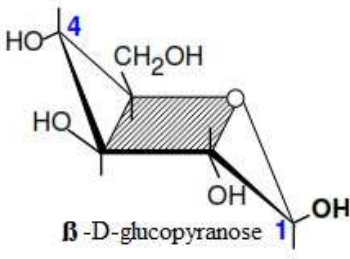
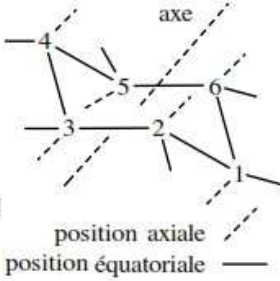
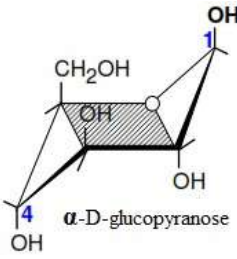
➤ **Cyclisation des Cétoses:**

- a. **Formation de pyranose (C₂-C₆) :** Voir Annexe 3
- b. **Formation de furanose (C₂-C₅) :** Voir Annexe 4

1.6. Conformation spatiale des structures cycliques

L'étude cristallographique a montré que le cycle **pyrane** n'est pas plan. Il peut adopter 2 principales positions dans l'espace : forme **chaise** et **bateau**.

La conformation la plus stable est la forme chaise et celle-ci sera d'autant plus stable que les substituants encombrants des carbones anomériques seront en positions équatoriales.

| Forme bateau | Formes chaises | |
|---|--|---|
|  |   |  |
| Instable | Stable | encombrante |

Dans le β -D-glucopyranose, l'OH du carbone anomérique (C1) est en position équatoriale tandis que dans l' α -D-glucopyranose il est en position axiale : le β -D-glucopyranose sera plus stable que l' α -D-glucopyranose.

1.7. Propriétés physico-chimiques des oses :

1.7.1. Propriétés physiques :

➤ **Solubilité et cristallisation**

Les monosaccharides sont des cristaux solides et sans couleur, doux au goût, bien qu'ils se cristallisent souvent difficilement. Puisque la liaison d'hydrogène est possible entre leurs groupements polaires -OH et l'eau, tous les monosaccharides sont très solubles cette dernière. Ils sont légèrement solubles en éthanol et sont insolubles dans les solvants non polaires tels que l'éther diéthylique, le chloroforme, et le benzène.

- **Pouvoir rotatoire:** Voir pouvoir rotatoire des oses
- **Caractéristiques spectrales**

Les oses n'absorbent pas dans l'ultraviolet mais ils absorbent dans l'infra rouge où ils possèdent un spectre caractéristique.

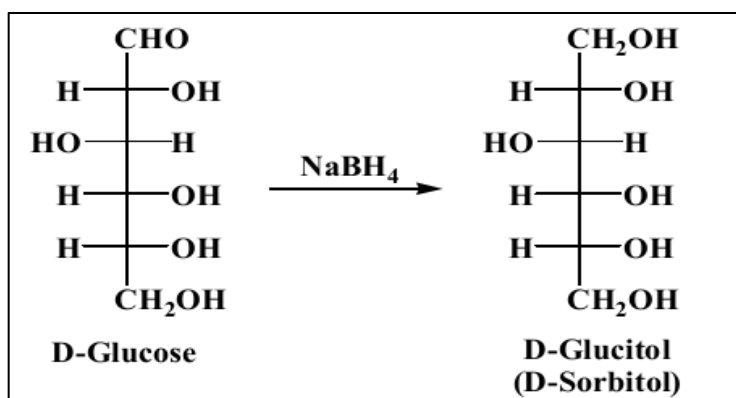
1.7.2. Propriétés chimiques

- **Propriétés liées à la fonction carbonyle**

a. Réduction des oses

Le groupement carbonyle des aldoses et les cétones peut se transformer en fonction alcool par traitement chimiques avec un borohydrure alcalin (NaBH_4 ou LiBH_4) pour obtenir des polyalcools appelés : **Alditols**.

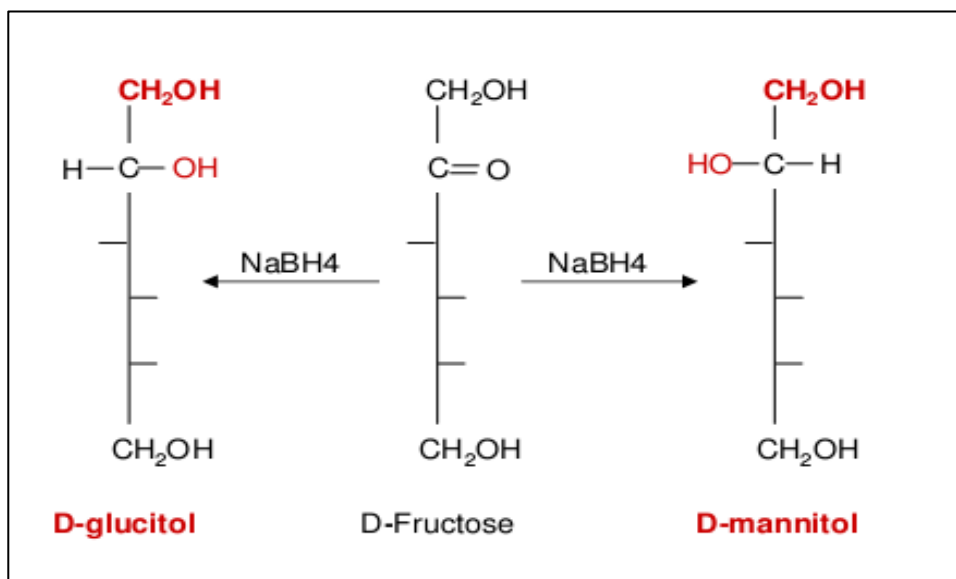
Exemple : La réduction de la fonction carbonyle du D-glucose conduit au D-glucitol (D-sorbitol).



Les noms des alditols s'obtiennent en remplaçant le suffixe -ose par le suffixe **-itol**.

- Le D-glucose donne le **D-glucitol (D-sorbitol)**
- Le D-mannose donne le **D-mannitol**

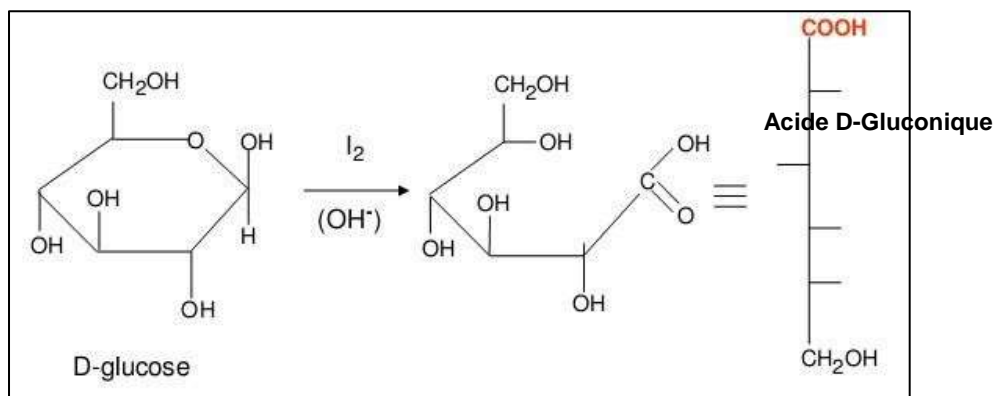
La réduction du D-fructose par NaBH_4 donne un mélange équimoléculaire de D-glucitol et de D-mannitol, qui sont deux alditols épimères en C2.



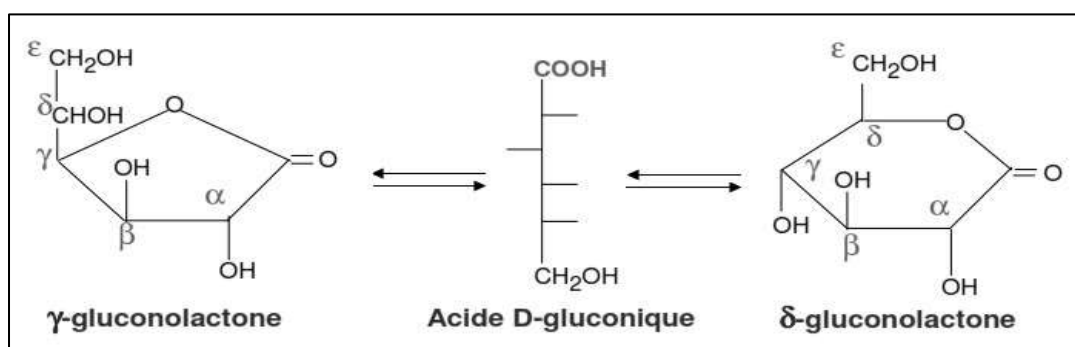
b. Oxydation des oses

b.1. Oxydation douce en milieu alcalin : oxydation ménagée

Les oxydants doux comme le Brome (Br_2), l'iode (I_2) et l'acide nitrique dilué (HNO_3) en milieu alcalin oxydent la fonction aldéhydique des aldoses en groupement carboxyliques conduisant à la formation **d'acides aldoniques**. Ainsi, le D-glucose est transformé en **acide D-gluconique**.

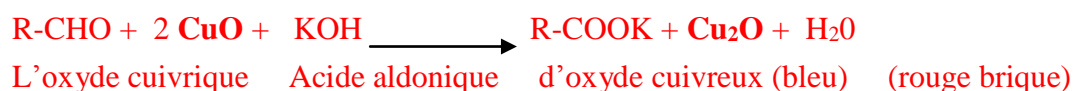


En solution aqueuse l'acide D-gluconique est en équilibre avec les 2 lactones correspondantes :



b.1. Oxydation par les sels de métaux lourds : pouvoir réducteur des oses

En milieu alcalin et en présence de cuivre "**la liqueur de Fehling**", il y a oxydation de l'ose par l'oxyde cuivrique (bleu), qui se réduit par la fonction pseudo-aldéhydique de l'ose à l'état d'oxyde cuivreux (rouge brique) insoluble, tandis que l'aldose s'oxyde en acide aldonique selon la réaction suivante.



Cette réaction n'est possible que dans le cas de molécules glucidiques possédant une fonction pseudo-aldéhydique libre (Carbone anomérique).

b.2. Oxydation forte ou oxydation nitrique : oxydation poussée :

L'oxydation forte d'un **aldose** conduit à l'attaque simultanée de l'alcool primaire terminal et de l'aldéhyde. Cette réaction se produit dans un milieu aqueux à chaud (60°C) et en présence d'un acide fort (acide nitrique). On obtient un di-acide carboxylique appelé **acide aldarique**.

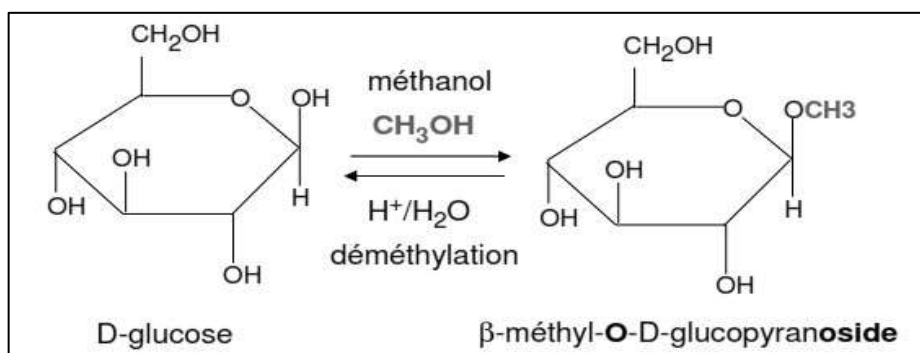
L'oxydation des **cétoses** par le HNO_3 conduit à la **coupure oxydante** du squelette carboné. Le fructose donnera deux di-acides (acide oxalique à 2C et l'acide tartrique à 4C). Voir le cours.

c. Réactions d'addition et de substitution

c.1. Action des alcools et des phénols (addition)

L'action des alcools sur les oses est réversible, conduit à la formation de méthylose

Exemple : Action du méthanol sur le glucose (méthylation)

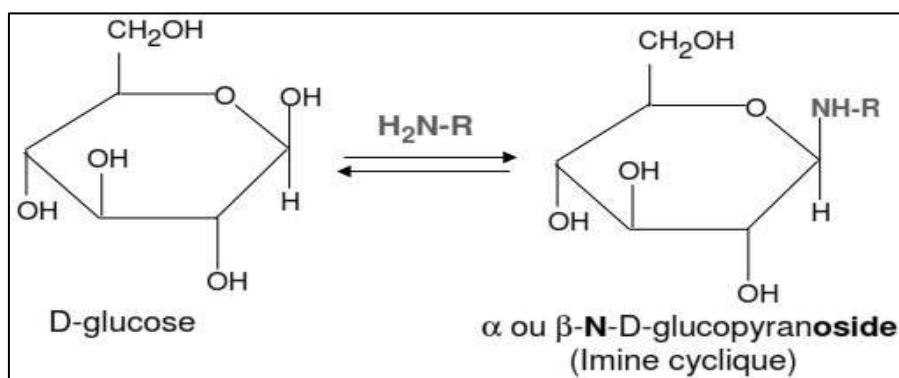


c.2. Action de l'acide cyanhydrique (addition)

C'est la première étape de l'allongement des oses selon la méthode de Kiliani-Fischer (Voir synthèse de Kiliani-Fischer).

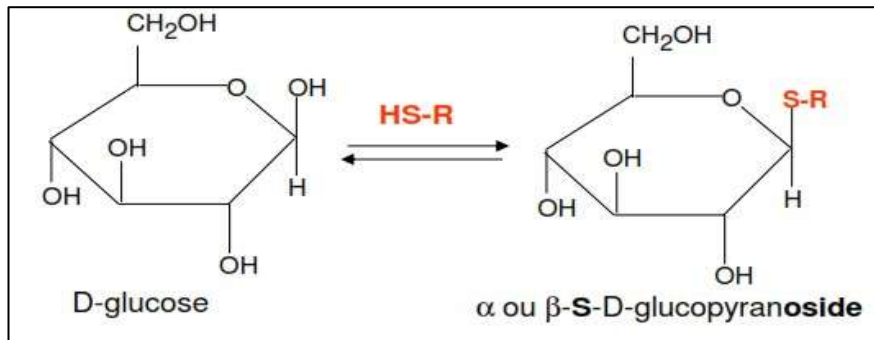
c.3. Action de l'ammoniac et des amines (substitution)

Les aldoses et les cétones se condensent avec les amines primaires pour donner des imines cycliques.



c.4. Action des thiols (substitution)

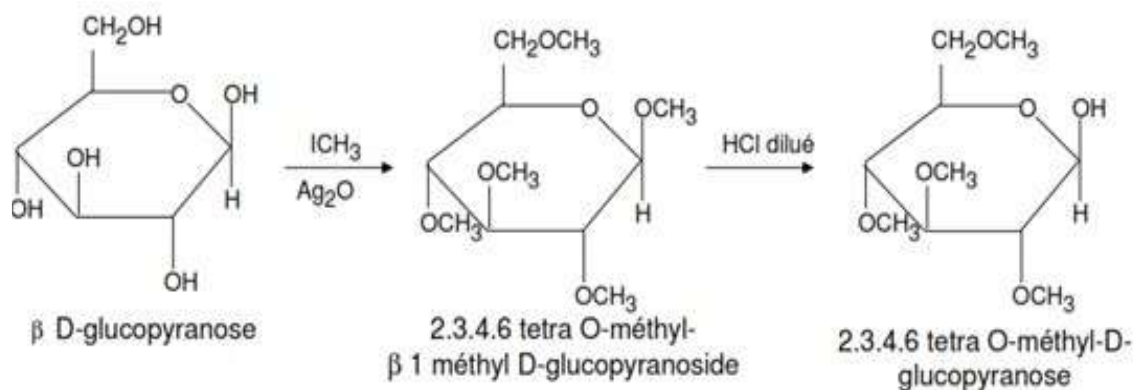
En milieu acide, le groupement aldéhydique des aldoses se combine avec des thiols (R-SH) pour donner naissance à des S-Hétérosides.



➤ Propriétés liées à la fonction alcool

a. Formation d'esters phosphoriques

Les fonctions alcool primaire et alcool secondaire des oses peuvent être estérifiées par l'acide phosphorique (H_2PO_3) pour donner des esters phosphoriques.

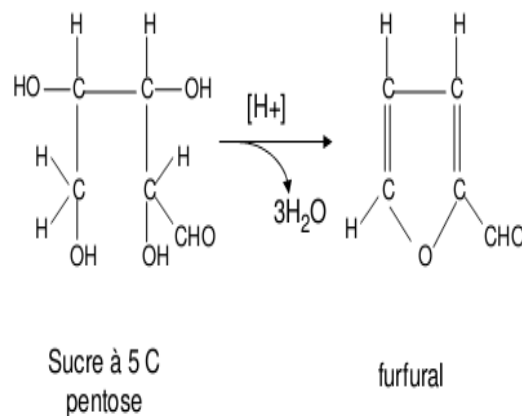


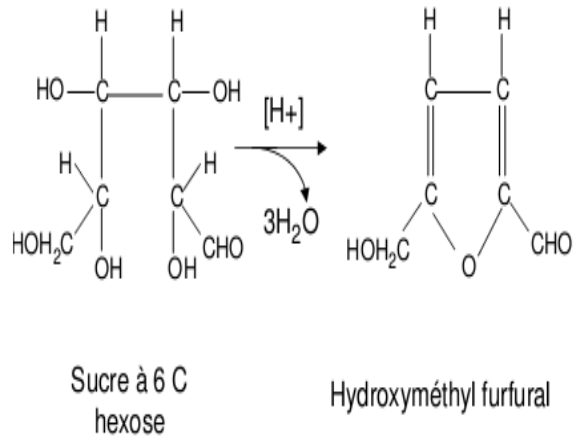
c. formation d'éthers

Afin de déterminer la structure des cycles et les enchaînements des holosides.

La réaction la plus utilisée est la Perméthylation qui donne des éthers méthyliques.

Agents méthylants : $\text{ICH}_3/\text{Ag}_2\text{O}$ ou $\text{SO}_4(\text{CH}_3)_2/\text{NaOH}$





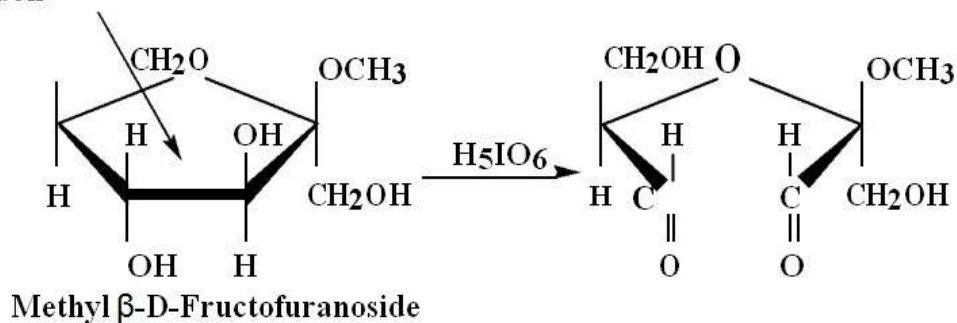
d. Déshydratation acide: formation de dérivés furfuraliques

En milieu acide concentré et à chaud, les oses (à partir de 5 C) sont déshydratés en furfural ou dérivé du furfural. Ainsi les pentoses (oses à 5 carbones) donnent un furfural et les hexoses (oses à 6 carbones) donnent l'hydroxyméthyl furfural :

e. Action de l'acide périodique (HIO₄)

L'acide périodique sous forme hydratée (HIO₄) est capable d'oxyder les molécules qui possèdent : Deux groupements -OH libres et voisins **et/ou** un groupement -OH et une fonction aldéhyde libres et voisins.

L'acide périodique
coupe
uniquement cette
liaison

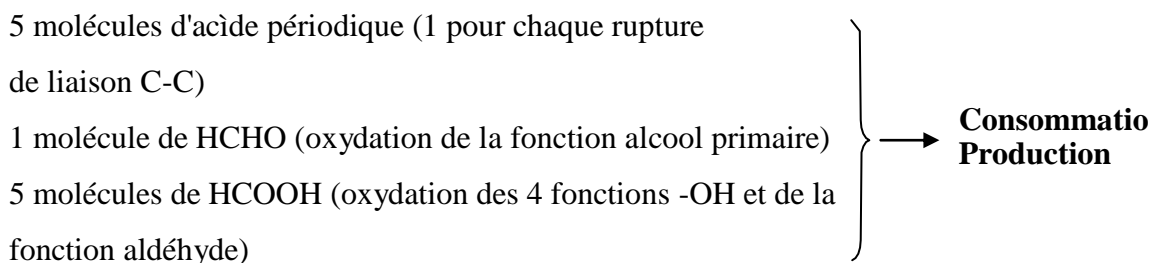


Cette oxydation va provoquer la rupture de la liaison C-C, ceci peut conduire à la libération de:

- L'acide méthanoïque = Acide formique (HCOOH): à partir des fonctions alcools secondaire et/ou aldéhyde.
- Méthanal = l'aldéhyde formique = formol (HCHO): à partir de l'alcool primaire.

Dans une chaîne carbonée quant il existe plusieurs fonctions alcooliques voisines, la fonction alcool primaire donne de l'acide formique (HCOOH) et la fonction alcool secondaire donne de l'aldéhyde (RCHO).

ex: L'oxydation du glucose avec l'acide périodique aura pour bilan:



Production

L'oxydation à l'acide périodique est utilisée pour déterminer l'emplacement du pont osidique. Le glucose est méthylé pour protéger l'hydroxyle C1 et on le soumet à l'action de l' IO_4H .

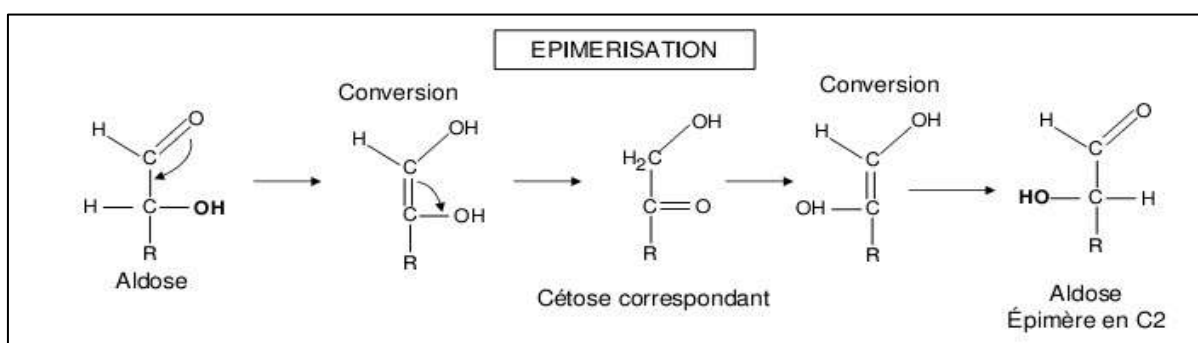
En étudiant les produits de réaction et le nombre d' IO_4H consommés, on peut déduire le nombre, la nature et la position des groupements hydroxyles libres. Les fonctions alcool secondaire (II°) donnent soit les aldéhydes soit de l'acide formique et les fonctions alcool primaire (I°) donnent du formol.

➤ Propriétés liées aux fonctions alcool et carbonyle:

a. Isomérisation en milieu alcalin:

En milieu alcalin, un aldose subit une série de transformations qui aboutissent à l'obtention d'un aldose épimère en C2 en passant par la formation d'un cétose correspondant.

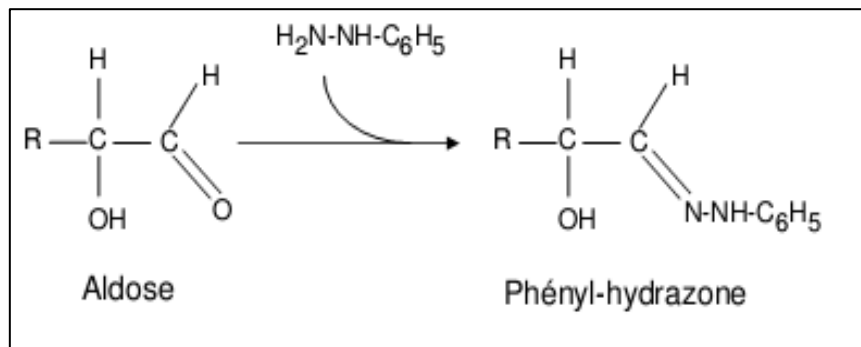
Exemple: Glucose-Fructose-Mannose.



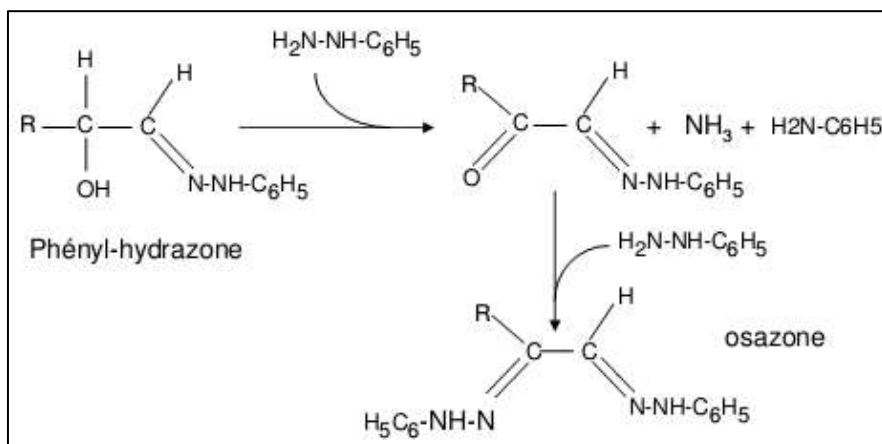
b. Formation d'osazone:

À froid la réaction des oses avec le phényl-hydrazine produit un Phényl-hydrazone. Cette réaction peut continuer à chaud pour former un osazone (Le glucose donnera un glucosazone). Les osazones issus d'un aldose et son cétose correspondant (ex: glucose et fructose) sont identiques.

- **A froid:**

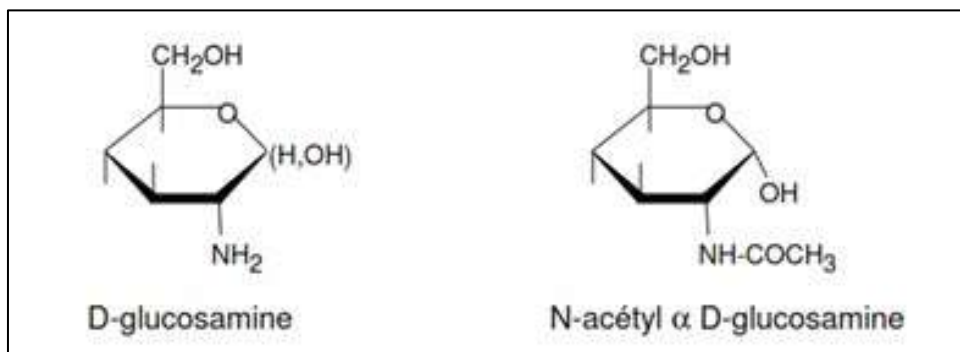


- **A chaud:**



• **Les osamines**

Ce sont des oses dans lesquels une fonction alcool a été substituée sur le **C2** par une amine (NH_2). Les plus importantes sont des hexosamines. Deux osamines ont un intérêt biologique : **la Glucosamine** dérivés du glucose et **la Galactosamine** dérivés du galactose où souvent le $-\text{NH}_2$ est acétylé pour donner une N-acétylglucosamine ou une N-acétylgalactosamine.



Hormis de rares exceptions, les oses naturels et leurs dérivés sont de la série D.

Trioses

Les formes D et L du glycéraldéhyde sont présentes dans la nature. Les formes les plus importantes des trioses sont des dérivés phosphorylés que l'on trouve dans les premières étapes de la glycolyse (catabolisme oxydatif) : glycéraldéhyde 3-phosphate et dihydroxyacétone phosphate obtenus à partir de la dégradation du fructose 1-6 bisphosphate. Cette réaction est catalysée par l'enzyme aldolase.

Tétroses

Le seul tétrose d'intérêt est l'aldose D(-)érythrose. Son ester-4-phosphate est :

- L'un des nombreux intermédiaires de la photosynthèse et d'une voie de dégradation du glucose branchée sur son produit aldonique d'oxydation : l'acide phospho-gluconique
- Le précurseur de la biosynthèse par les microorganismes d'acides aminés aromatiques.

Pentoses

On peut les classer par leurs fonctions :

- Ceux entrant dans la composition de polyosides principalement chez les végétaux :
- Le D-xylose, préparé à partir du bois dont on fait les xylophones. Il intervient aussi dans les polyosides de matrices extracellulaires animales, ou comme ose de branchement des glycaniques sur une protéine.
- Le L-arabinose, c'est l'un des rares sucres naturels de la série L. On le trouve dans toutes les plantes, on trouve aussi le D-arabinose. Il est le précurseur immédiat du D-glucose et du D-mannose. Non métabolisé par l'homme, il est éliminé directement dans les urines.
- Le D-ribose et son dérivé de réduction le D-2-déoxyribose (disparition de la fonction alcool en C2) entrent dans la composition des acides ribonucléiques et désoxyribonucléiques (ARN et ADN).
- Le D-ribulose : ce cétopentose est trouvé à l'état de ribulose-1,5-diphosphate qui est un élément fondamental dans le "cycle des pentoses" et des réactions de photosynthèse.

Hexoses

Les hexoses importants, isomères de la série D, sont le glucose, deux de ses épimères le galactose et le mannose ainsi qu'un cétose, le fructose et des dérivés aminés.

- D(+) glucose

C'est la "molécule carburant" du monde vivant et par là le prototype des études de structure et propriétés des oses. Il est abondant à l'état libre dans le miel, les fruits. Il est hydrosoluble dans les liquides biologiques. Sous forme polymérisée à partir de l' α -D-glucopyranose, il constitue les réserves énergétiques (amidon végétal, glycogène animal) de la plupart des organismes supérieurs. Le polymère formé à partir de l'anomère β donne un polyoside aux propriétés physiques et biologiques radicalement différentes des polymères α : la cellulose.

- **D(+) galactose**

Le plus répandu après le glucose, il entre dans la constitution du lactose du lait des mammifères. On le trouve combiné dans certains oligosides, hétérosides et glycoprotéines.

- **D(+) mannose**

Peu abondant à l'état libre si ce n'est dans l'écorce d'orange, il entre dans la constitution de polymères tels les mannanes, ou encore de glycoprotéines.

- **D(-) fructose**

C'est l'un des rares sucres cétoniques naturels : on le trouve à l'état naturel dans les fruits et le miel auquel il donne sa consistance à cause de sa cristallisation difficile. Il entre dans la composition du saccharose.

Tableau 02: Noms communs et abréviations de quelques monosaccharides et dérivés

| Monosaccharide | Abréviation | Monosaccharide | Abréviation |
|-----------------------|--------------------|----------------------------|--------------------|
| Arabinose | Ara | Acide glucoronique | AGlu |
| Fructose | Fru | Galactosamine | GalN |
| Fucose | Fuc | Glucosamine | GluN |
| Galactose | Gal | N-AcétylGalactosamine | AcGalN |
| Glucose | Glu | N-Acetylglucosamine | AcGluN |
| Mannose | Man | Acide iduronique | AcIdu |
| Rhamnose | Rha | Acide muramique | Mur |
| Ribose | Rib | Acide N-Acetylmuramique | AcMuraN |
| Xylose | Xyl | Acide N-Acetylneuraminique | AcNeuN |

2. Les osides

Ce sont des sucres hydrolysables, résultant de l'association de plusieurs molécules d'oses ; identiques ou différentes, Avec éventuellement des substances non glucidiques.

2.1. Les oligosides

Les oligosides ou oligoholosides sont des holosides qui résultent de la condensation de 2 à 10 molécules d'oses ou de dérivés d'ose par formation entre chacune d'elles d'une liaison éther appelé liaison osidique ou O-glycosidique.

2.1.1. La liaison osidique ou O-glycosidique : La liaison osidique se fait entre l'hydroxyle réducteur d'un ose (OH hémi-acétalique) porté par le carbone anomérique (**C1** pour les aldoses et **C2** pour les cétooses), en position α ou β avec un hydroxyle d'un autre ose.



Elle aboutit à la formation d'oligosaccharides : les **disaccharides** (formés de 2 oses), les **trisaccharides** (formé de 3 oses), etc.

Trois types de liaisons peuvent se former :

- OH hémi-acétalique avec un OH alcool primaire (diholoside réducteur, 1'OH hémi-acétalique libre)
- OH hémi-acétalique avec un OH alcool secondaire (diholoside réducteur, 1'OH hémi-acétalique libre)
- OH hémi-acétalique avec un OH hémi-acétalique (diholoside non réducteur, pas de OH hémi-acétalique libre).

2.1.2. Conventions et nomenclature d'écriture

La liaison **O-glycosidique** bloque la forme anomère de l'ose dans une conformation α ou β . L'ose en question perd ainsi son pouvoir réducteur et devient non réducteur. Si la liaison n'engage pas la fonction hémi-acétalique du 2^{ème} ose, il y a conservation des propriétés réductrices de ce 2^{ème} ose. Le diholoside formé sera donc réducteur.

La nomenclature se fait de droite à gauche ou de haut en bas. Pour les aldéhydes, la forme générique d'écriture est la suivante :

- Nom 1^{er} ose + **osyl** ((anomère) **1->n**) nom du 2^{ème} + **ose** (n est différent du carbone anomérique)
- Nom 1^{er} ose + **osyl** ((anomère) **1-> 1** (anomère)) nom du 2^{ème} + **oside**

Pour les cétooses le carbone anomérique est en position 2, il suffit d'adapter cette formule générique en remplaçant le 1 par un 2.

2.1.3. Stabilité de la liaison O-glycosidique

La liaison O-glycosidique est relativement stable à pH 7. Les liaisons éther sont rompues par **hydrolyse chimique** ou **enzymatique** et on retrouve les molécules de départ avec leurs deux fonctions hydroxyle.

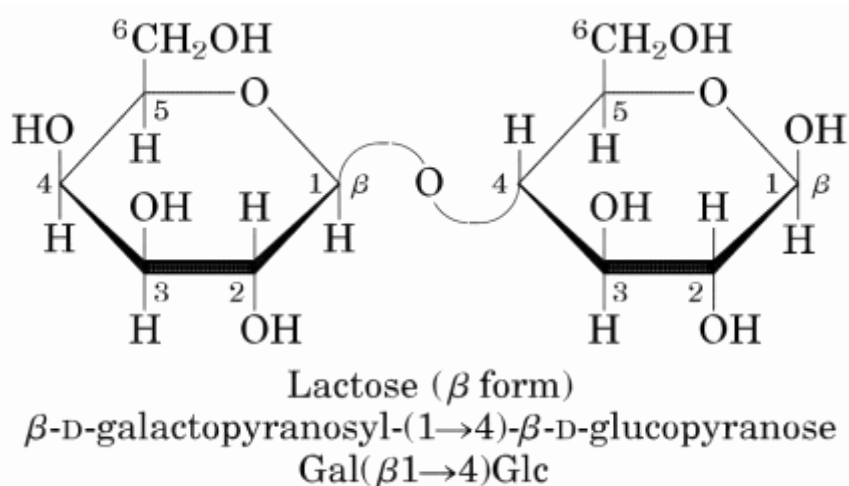
- **Hydrolyse chimique** : elle est catalysée par l'ion H^+ et réalisée à pH acide (HCl N/10) et à chaud ($60^\circ C$) en 1 heure. Cette hydrolyse n'a aucune spécificité et toutes les liaisons glycosidiques sont rompues et les produits obtenus sont les unités d'oses.

- **Hydrolyse enzymatique** : elle se fait par des catalyseurs enzymatiques spécifiques des liaisons glycosidiques (glycosidases). La spécificité est telle qu'une glycosidase peut agir uniquement sur un seul substrat (spécificité principale) et sur un seul anomère (α ou β) ou et même un seul type de liaison α 1-4 ou α 1-6 (spécificité secondaire).

Par exemple, nous aurons des glycosidases, des α ou β -glycosidases, des α ou β -glucosidases, etc.

2.2. Les diholosides

Il existe 3 diholosides à l'état libre : lactose (lait animal), le saccharose (végétal) et le thréhalose (hémo-lymphe des insectes, champignons). les autres proviennent de l'hydrolyse de polysides résultant de la condensation avec élimination d'eau de 2 hexoses, leur formule brute est $C_{12}H_{22}O_{11}$. La classification des diholosides est basée sur leur caractère réducteur (réaction avec la liqueur de Fehling). Ainsi, il existe des diholosides réducteurs et d'autres non réducteurs.

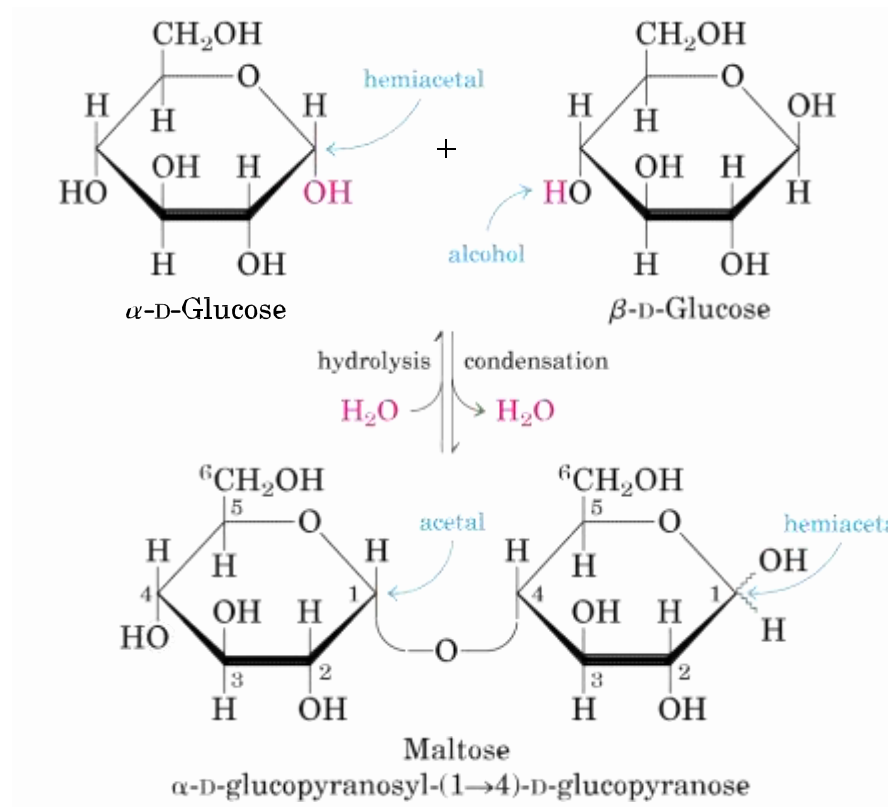


2.2.1. Les disaccharides réducteurs

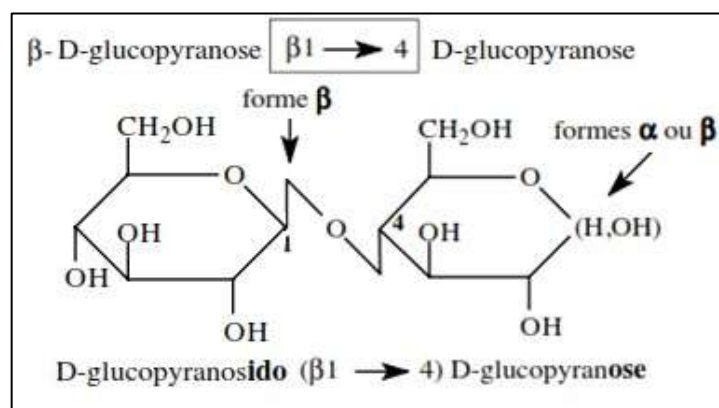
C'est un **osyl/osido-ose** qui possède une fonction OH hémi-acétalique libre : le diholoside est réducteur et se présente sous deux formes anomères et une structure linéaire en équilibre pour l'ose réducteur. Parmi ces diholosides, nous citons :

Le lactose : C'est le sucre du lait des mammifères à une concentration d'environ 50g/L. Une lactase intestinale, ancrée dans la membrane des entérocytes, l'hydrolyse en glucose et galactose qui peuvent être absorbés. Le lactose est le substrat de fermentation en acide lactique par des lactobacilles à la base des fermentations fromagères.

Le maltose : C'est un produit de dégradation de l'amidon et du glycogène. Par hydrolyse, il donne 2 molécules de glucose.

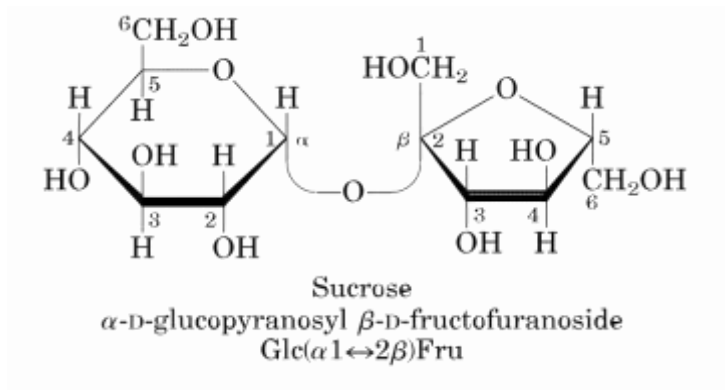


Le cellobiose : C'est un produit de dégradation de la cellulose. Par hydrolyse, il donne 2 molécules de glucose.

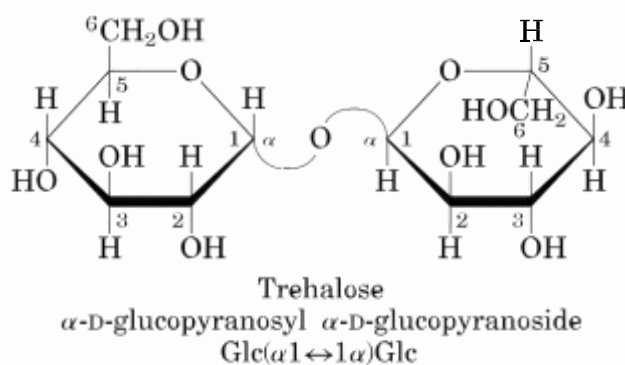


Saccharose :

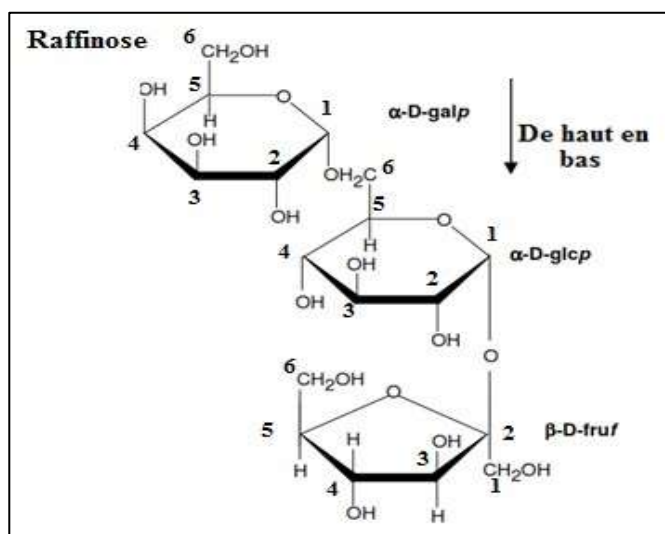
C'est la molécule du sucre de table, il porte également le nom de « Sucrose ». Il est constitué de la liaison d'une molécule de glucose sous forme pyrane et d'une molécule de fructose sous forme furane.



Autres exemples : Thréalose :



Raffinose :



α -D-Galactopyranosyl-(1->6)- α -D-glucopyranosyl-(1->2)- β -D-fructofuranoside

- **Hydrolyse enzymatique des holosides**

Les enzymes qui réalisent l'hydrolyse des osides peuvent être spécifiques de :

- la nature du substrat (spécificité principale)
- liaison glycosidique : position des carbones des fonction OH impliquées (spécificité secondaire)
- l'anomère : configuration de la forme de l'ose (spécificité secondaire)

Citons quelques exemples :

Les disaccharidases :

Ces enzymes hydrolysent uniquement les diholosides et n'ont aucune action sur des polyosides d'ordre supérieur. Citons quelques dissaccharidases :

Thréalase :

Enzyme intestinale qui est une α -glycosidase spécifique des liaisons ($\alpha 1 \alpha 1$)

Saccharase ou sucrase : enzyme intestinale, α -glucosidase, qui hydrolyse la liaison ($\alpha 1 \beta 2$) du saccharose mais aussi la liaison $\alpha (1, 4)$ du maltose.

Invertase : c'est une β -fructosidase spécifique de la liaison ($\alpha 1, \beta 2$). Elle n'hydrolyse pas le maltose.

Maltase : enzyme intestinale qui est une α -glucosidase spécifique de la liaison ($\alpha 1 4$) du maltose et de la liaison ($\alpha 1, \beta 2$) du saccharose.

Isomaltase: enzyme intestinale qui est une α -glycosidase spécifique de la liaison ($\alpha 1 6$) de l'isomaltose.

Lactase : enzyme intestinale qui est une β -galactosidase spécifique de la liaison $\beta (1, 4)$ du lactose. Elle n'hydrolyse pas le cellobiose.

Cellobiase : une β -glucosidase spécifique de la liaison $\beta (1, 4)$ du cellobiose. Elle n'hydrolyse pas le lactose.

3. Polysaccharides:

Les polysaccharides se composent d'un grand nombre d'unités de monosaccharide connectés ensemble par des liens glycosidiques. Il existe plusieurs polysaccharides naturels d'importance majeure qui tous composés d'unités de glucose: Amidon, Glycogène, Cellulose et Chitine....

Les polysaccharides peuvent être constitués d'un seul type d'ose (polyholosides) ou de différentes unités glucidiques (polyhétérosides).

3.1. Polyholosides :

Ils sont formés par la condensation répétitive d'un ose par liaison glycosidique dépassant 10 unités pour atteindre plusieurs centaines ou milliers. On peut les subdiviser en deux catégories par rapport à leurs fonctions :

3.1.1. Polyholosides de réserves :

Pour quoi ne pas stocker les sucres dans leur forme monomérique ? Il a été calculé que les hépatocytes (cellules du foie) stockent le glucose à une concentration équivalente à 0.4 M. La concentration réelle du glycogène, qui est insoluble et contribue peu à l'osmolarité du cytosol est de 1.1M.

Si le cytosol contient 0,4 M de glucose, la molarité osmotique serait dangereusement élevée, conduisant à une entrée d'eau qui pourrait rompre la cellule. En outre, avec une concentration en glucose intracellulaire de 0,4 M et une concentration externe d'environ 5 mM (concentration dans le sang d'un mammifère), la variation d'énergie libre pour l'absorption du glucose dans les cellules contre ce gradient de concentration très élevée serait démesurée.

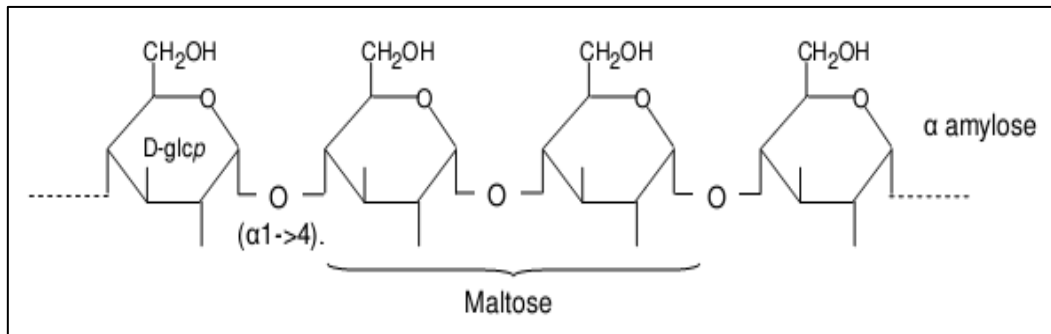
➤ Amidon:

L'amidon est un haut polymère insoluble dans l'eau froide bien qu'hydrophile. Il est utilisé pour le stockage d'énergie par les végétaux. On le retrouve dans les graines et tubercules et est la forme dans laquelle le glucose est stocké pour l'usage ultérieur. L'amidon peut être séparé en deux principaux polysaccharides : amylose et amylopectine. Bien que l'amidon de chaque plante soit unique, la plupart des amidons contiennent l'amylopectine 20-25% l'amylose et 75-80%.

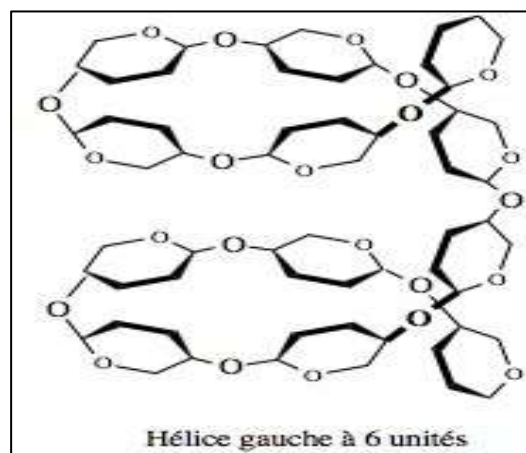
L'amylose et l'amylopectine possèdent une seule extrémité réductrice. La densité moléculaire de ces extrémités est trop faible et l'amylose et l'amylopectine n'ont pas la propriété des sucres réducteurs.

• Amylose:

L'amylose se compose de chaînes non ramifiées de jusqu'à 4000 unités de D-glucose attachés par des liaisons α -1,4-glycosidique.



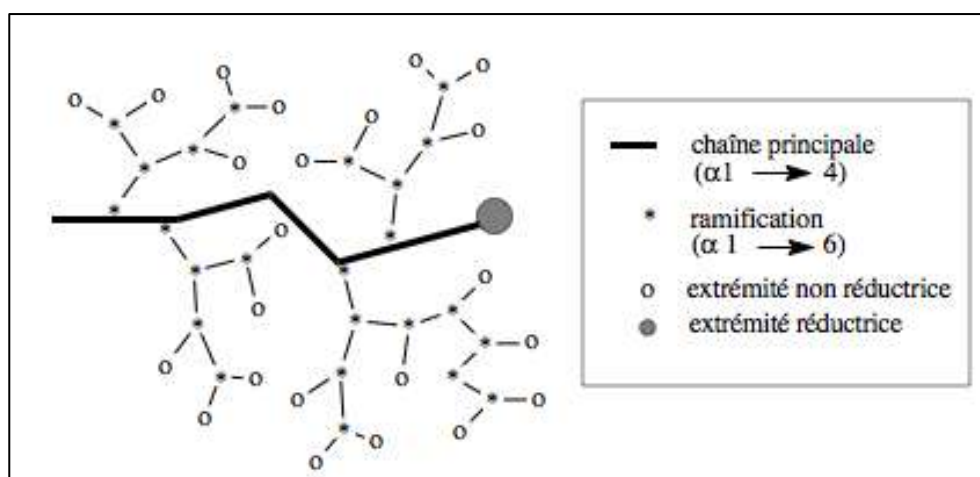
Les cristaux de l'amylose possèdent une structure en hélice gauche par rotation autour de la liaison glycosidique (1,4) et maintenue par une liaison hydrogène entre les hydroxyles en C₂ du premier cycle et C₃ du deuxième cycle, hélice à 6 glucoses par tour.



- **Amylopectine:**

L'amylopectine contient des chaînes jusqu'à 10.000 unités de D-glucose également attachés par des liens de α -1,4-glycosidique. En outre, il y a un nombre considérable d'embranchement formant ce réseau linéaire. Aux points de branchement, de nouvelles chaînes de 24 à 30 unités commencent par des liaisons α -1,6-glycosidique.

Contrairement à la molécule étirée en hélice de la molécule d'amidon, l'amylopectine prend une structure arborescente compactée :



➤ Glycogène:

Le glycogène est la forme de glucide réserve des animaux. Sa structure est similaire à celle de l'amylopectine: est un polysaccharide embranché et composé approximativement de 60000 unités du glucose liés par des liaisons α -1,4 et de α -1,6-glycosidique. Quelques différences sont notables: les branchements ont lieu tous les 8 à 12 résidus et même de 3 à 5 au centre de la molécule; la longueur moyenne des chaînes ramifiées est plus courte.

Le glycogène est particulièrement abondant au niveau du foie, où il représente près de 7% du pois frais; il est également présent dans le squelette musculaire. A l'intérieur des hépatocytes, on peut le retrouver sous forme de granules volumineuses, qui à leurs tour sont formées de granules plus petites et composées de molécules de glycogène singulières mais hautement branchées avec un pois moléculaire moyen de plusieurs millions de Dalton. Ces granules contiennent des enzymes responsables du glycogène.

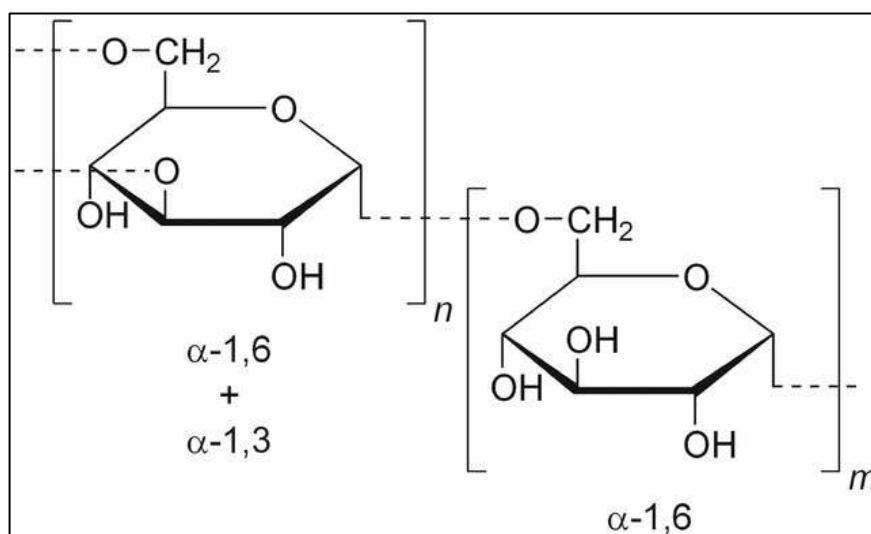
Dans la molécule du glycogène, chaque embranchement se termine par une unité glucidique non- réductrice (nombre d'embranchement= nombre de non réductrice). Par ailleurs, elle comprend aussi une seule extrémité réductrice.

Lorsque le glycogène est utilisé comme source d'énergie, les unités de glucose sont retirées une après une depuis les extrémités non-réductrice. Les enzymes de dégradations spécifiques sont capables d'agir simultanément sur plusieurs branches, ce qui accélère la conversion du polymère en monosaccharides.

➤ Dextranes:

Se sont des polysaccharides trouvés surtout chez les bactéries et levures, ils sont composés de d'unité de D-glucose rattachés par des liaisons α -1,6 avec des embranchements α -1,3 mais rarement α -1,2 ou α -1,4.

Les plaques dentaires, formées par des bactéries se développant à la surface des dents, est riches en dextranes. Des dextranes synthétique sont utilisées dans plusieurs produits commercialisés (ex: Sephadex) qui sert au fractionnement des protéines par chromatographie d'exclusion.



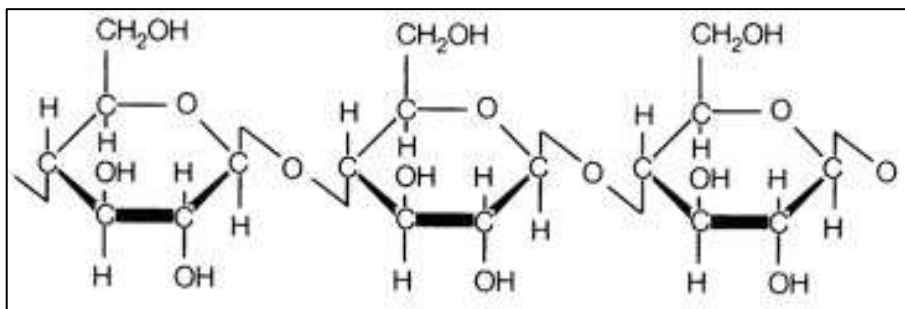
3.1.2. Polysaccharides de structure :

➤ Cellulose:

La cellulose, le polysaccharide squelettique le plus largement distribué dans le monde végétal, C'est une substance fibreuse, rigide et insoluble dans l'eau retrouvé dans la paroi cellulaire des végétaux, particulièrement au niveau des tiges, racines, troncs, et toutes les parties ligneuses. Elle constitue presque la moitié de la cellule du bois. Dans la paroi végétale, la cellulose est étroitement associée à d'autres polysaccharides de structure : les **hémicelluloses** et les **pectines**.

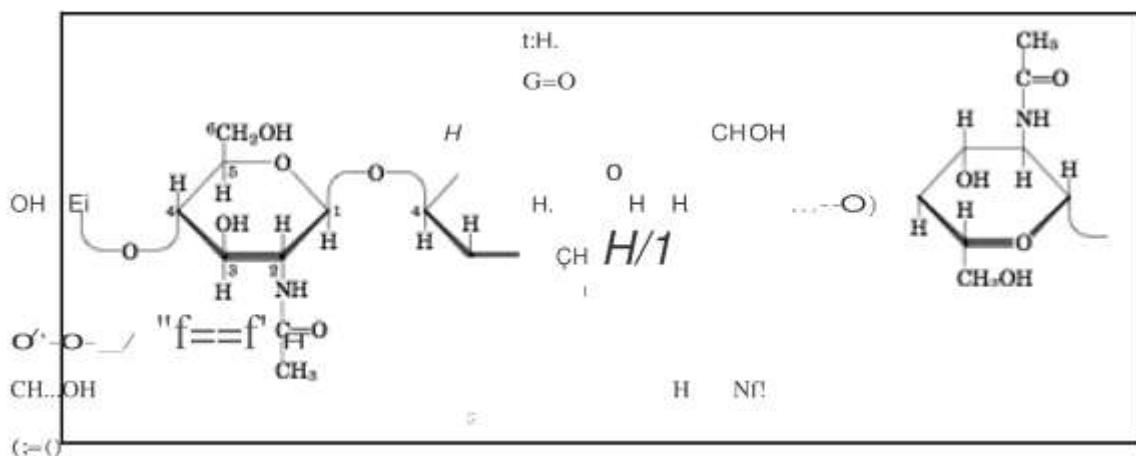
La cellulose est un polysaccharide linéaire des unités de glucose liées en β -1,4 glycosidique. Il a un poids moléculaire moyen de 400.000 g/mol, correspondant à approximativement 2200 unités de glucose par molécule. Par rapport à l'amylose et la chaîne principale du glycogène et amylopectine, la cellulose se distingue par son unité glucidique : β -glucose. Dans la cellulose, les liaisons glucosidiques sont de type β (1,4), ce qui limite significativement les possibilités de rotation des résidus consécutifs.

En comparaison avec l'amylose ces liaisons résultent en une conformation rigide beaucoup plus étirée, dans laquelle chaque résidu est retourné d'environ 180° par rapport à ses voisins.



➤ Chitine:

La chitine est un polysaccharide largement répandu dans les coquilles des arthropodes (par exemple, des langoustines et des crabes). La chitine est un polymère de N-acétyl-D-glucosamine, ces résidus sont reliés par des liaisons β -1,4-glycosidique.



Références bibliographiques

Alberts B, Bray D, Lewis J, Raff M, Roberts K, Watson JD. The molecular biology of the cell. 4th ed. New York: Garland Science, 2002.

Granner DK, Mayes PA, Rodwell VW. Murray RK. Harper's illustrated biochemistry. 26th ed. New York : McGraw-Hill/Appleton and Lange, 2003.

Lodish H, Darnell J, Baltimore D. Molecular cell biology. 3rd ed. New York: Scientific American Books, New York, 1995.

Michal G, editor. Biochemical pathways: an atlas of biochemistry and molecular biology. New York: Wiley, 1999.

Nelson DL, Cox MM. Lehninger principles of biochemistry. 3rd ed. New York: Worth, 2000. Voet D, Voet JG. Biochemistry. 3rd ed. New York: Wiley, 2004.

Copyright Editions El-Djazair — Septembre 2015
13, rue des frères Boulahdour
16000 Alger-Algérie

Cet ouvrage est soumis au copyright. Le présent ouvrage présent sur le site web et à son contenu appartient aux Editions El-Djazair.
Le présent site web et son contenu, que ce soit en tout ou en partie, ne peuvent être reproduits, publiés, affichés, téléchargés, modifiés, utilisés en vue de créer des œuvres dérivées ou reproduits ou transmis de toute autre façon par tout moyen électronique connu ou inconnu à la date des présentes sans l'autorisation écrite expresse des Editions El-Djazair
Les actes ci-dessus sont des infractions sanctionnées par le Code de la propriété intellectuelle Algérienne.